

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

⑪ N° de publication :

2 252 056

(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 73 43081

⑤4

Compositions fongicides à base de dérivés phosphorés.

⑤1

Classification internationale (Int. Cl.²). **A 01 N 9/36.**

②2

Date de dépôt 26 novembre 1973, à 11 h 20 mn.

③3 ③2 ③1

Priorité revendiquée :

④1

Date de la mise à la disposition du
public de la demande

B.O.P.I. — «Listes» n. 25 du 20-6-1975.

⑦1

Déposant : **PEPRO, SOCIÉTÉ POUR LE DÉVELOPPEMENT ET LA VENTE DE
SPÉCIALITÉS CHIMIQUES**, résidant en France.

⑦2

Invention de : **André Thizy, Daniel Pillon, Jean-Claude Debourge et Guy Lacroix.**

⑦3

Titulaire : *Idem* ⑦1

⑦4

Mandataire :

D

Vente des fascicules à l'IMPRIMERIE NATIONALE, 27, rue de la Convention — 75732 PARIS CEDEX 15

2252056

La présente invention concerne des compositions fongicides à base d'acide phosphoreux ou de ses sels.

Elle concerne plus particulièrement des compositions utilisables pour la lutte contre les champignons parasites des plantes contenant, comme matière active, au moins un composé choisi parmi le groupe comprenant l'acide phosphoreux et ses sels minéraux ou organiques, monoacides, diacides ou neutres, éventuellement hydratés.

Comme exemples, on peut citer ceux de métaux alcalins, tels que sodium, lithium, potassium, ainsi que des sels d'ammonium, d'amines primaires, secondaires ou tertiaires, éventuellement substitués, qui sont en général facilement solubles dans l'eau, des sels de solubilité moindre ou nulle comme ceux de métaux alcalino-terreux, tels que magnésium, calcium, baryum, strontium ou de métaux plus lourds tels que cuivre, fer, nickel, manganèse ou zinc.

Ces composés sont en soi connus : l'acide phosphoreux et le phosphite disodique sont des produits commerciaux d'où l'on peut partir pour l'obtention des autres sels selon des procédés classiques tels que neutralisation plus ou moins poussée, double décomposition, etc...

Il a déjà été proposé des composés organo-phosphorés ayant des propriétés fongicides. En particulier, certains phosphites d'aminoalcoyle ont été décrits comme possédant une action intéressante sur le mildiou de la vigne. Plus récemment, certains alcoyl phosphates ont été trouvés actifs sur la piriculariose. Enfin, dans les demandes antérieures No 73.01802 et 73.37994, la demanderesse a proposé des compositions efficaces notamment contre le mildiou de la vigne et contenant des phosphites cycliques et/ou des β -hydroxyéthylphosphites.

La demanderesse a maintenant découvert que les composés selon l'invention, bien que plus simples que ceux de l'art antérieur, possèdent d'excellentes propriétés fongicides et qu'ils peuvent être utilisés comme matière active dans des compositions pour la protection des plantes contre les maladies fongiques.

Les composés testés et, pour ceux qui n'étaient pas commercialement disponibles, préparés par la demanderesse sont les suivants :

1 - acide phosphoreux H_3PO_3 - Point de fusion $74^\circ C$

BEST AVAILABLE COPY

2 - Phosphite acide de sodium ou monosodique NaH_2PO_3

On prépare ce sel en ajoutant une solution aqueuse d'un équivalent d'acide phosphoreux à une solution aqueuse d'un équivalent de soude jusqu'à $\text{pH} = 4$. Le liquide est évaporé jusqu'à consistance sirupeuse, puis refroidi. L'hydrate $\text{NaH}_2\text{PO}_3 \cdot 2-5 \text{H}_2\text{O}$ cristallise. On le purifie par recristallisation dans l'eau.

3 - Phosphite disodique ou neutre de sodium Na_2HPO_3

On ajoute une solution aqueuse d'un équivalent d'acide phosphoreux à une solution aqueuse de deux équivalents de soude jusqu'à $\text{pH} = 9$. On fait ensuite cristalliser la solution par évaporation. Ce produit correspond à la formule $\text{Na}_2\text{HPO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ qui devient déliquescent à 53°C . L'hydrate perd son eau à 140°C en donnant le phosphite anhydre Na_2HPO_3 .

15 4 - Phosphite acide de potassium ou monopotassique KH_2PO_3

Ce composé est obtenu en opérant comme pour le composé 2 en remplaçant la soude par la potasse.

5 - Phosphite neutre de potassium K_2HPO_3

On opère comme pour le composé 3 en remplaçant la soude par la potasse. On obtient des cristaux déliquescents.

6 - Phosphite acide d'ammonium : Point de fusion 123°C 7 - Phosphite acide de triéthylamine

On procède comme pour le composé 2 en remplaçant la soude par la triéthylamine.

25 8 - Phosphite acide de monoéthanolamine $\text{H}_2\text{PO}_3^\ominus \text{H}_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$

On procède comme pour le composé 2 en remplaçant la soude par la monoéthanolamine.

Analyse pour $\text{C}_2\text{H}_{10}\text{NO}_4\text{P}$

	C%	H%	N%	P%
30 Calculée	16,78	6,99	9,79	21,68
Trouvée	16,91	6,99	9,88	21,67

9 - Phosphite acide de calcium $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

On procède comme pour le composé 2 en remplaçant la soude par du carbonate de calcium. On évapore la solution sous vide. La masse cristalline soluble dans l'eau perd son eau de cristallisation à 150°C .

10 - Phosphite neutre de calcium $\text{CaHPO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

On précipite ce sel par action du phosphite neutre d'ammonium sur du chlorure de calcium. On obtient une poudre cristalline blanche perdant son eau de cristallisation à

200-300°C.

11 - Phosphite diacide de baryum $BaH_2(PO_3H)_2$

Ce composé est obtenu par neutralisation d'acide phosphoreux par du carbonate de baryum. Le précipité est filtré, puis évaporé à sec sous vide. Le produit, soluble dans l'eau, se décompose vers 130°C.

12 - Phosphite neutre de baryum $BaHPO_3$

On prépare ce composé par addition d'un équivalent de phosphite disodique à un équivalent d'une solution aqueuse de chlorure de baryum. Le phosphite neutre est un sel difficilement soluble dans l'eau. Sous l'action de la chaleur, il perd une molécule d'eau entre 150 et 200°C. L'hydrolyse du phosphite neutre dans l'eau bouillante redonne le phosphite acide.

13 - Phosphite neutre de cuivre II $CuHPO_3 \cdot 2H_2O$

On fait agir du chlorure cuivrique sur du phosphite d'ammonium. Le produit obtenu est une matière bleue, floconneuse ou cristalline.

14 - Phosphite neutre de nickel II

Du trichlorure de phosphore partiellement hydrolysé avec de l'ammoniaque est additionné de chlorure de nickel II. On obtient un précipité correspondant à la formule $2(NiHPO_3)H_2O \cdot 6H_2O$, corps vert qui perd environ 3 molécules d'eau en présence d'acide sulfurique. A 250°C, il donne le composé $2(NiHPO_3) \cdot H_2O$.

15 - Phosphite de fer trivalent

Ce composé est obtenu par addition de chlorure ferrique sur de l'acide phosphoreux.

16 - Phosphite manganoux $MnHPO_3 \cdot H_2O$

On fait agir l'acide phosphoreux sur le carbonate de manganèse II.

30 Analyse pour MnH_3PO_4

	H %	P %	Mn %
Calculée	1,96	20,25	35,95
Trouvée	1,21	20,17	36,05

17 - Phosphite neutre de zinc II, $ZnHPO_3$

On prépare le composé par action du phosphite d'ammonium sur du sulfate de zinc ou dissolution de l'oxyde de zinc dans l'acide phosphoreux. On obtient un composé répondant à la formule $ZnHPO_3 \cdot 3,5H_2O$ qui perd une molécule d'eau à 120°C et le reste d'eau à 280°C.

40 Les propriétés fongicides des composés selon

BEST AVAILABLE COPY

l'invention sont variées, mais sont particulièrement intéressantes dans le cas du mildiou de la vigne comme le montrent les exemples suivants :

Exemple I : Test in vitro de croissance mycélienne

On étudie l'action des produits selon l'invention sur la croissance mycélienne des champignons suivants :

- Rhizoctonia solani, responsable de nécroses du collet,
- Botrytis cinerea, responsable de la pourriture grise,
- Piricularia oryzae, responsable de la piriculariose du riz.

Pour chaque essai, on utilise la méthode de "l'Agar Plate dilution". Dans une boîte de Pétri, on verse, à une température d'environ 50°C, un mélange de gélose et d'une solution acétonique ou d'une poudre mouillable contenant la matière à tester à une concentration de 0,25 g/l.

La poudre mouillable est préparée en mélangeant pendant 1 mn dans un broyeur à couteaux les ingrédients suivants :

- | | |
|--|------|
| - matière active à tester..... | 20 % |
| - défloculant (lignosulfate de calcium)..... | 5 % |
| - mouillant (alcoylarylsulfate de sodium)..... | 1 % |
| - charge (silicate d'aluminium)..... | 74 % |

Cette poudre mouillable est ensuite mélangée à une quantité d'eau pour une application à la dose désirée.

On laisse le mélange gélosé se solidifier et on pose des rondelles de culture mycélienne du mycète.

On prend comme témoin une boîte de Pétri analogue à la précédente, mais dont le milieu gélosé ne contient pas de matière active.

Au bout de 4 jours, à 20°C, on évalue la surface de la zone d'inhibition observée et on l'exprime en pourcentage par rapport à la surface ensemencée.

Dans ces conditions, on constate que le composé 8 donne un pourcentage d'inhibition respectivement de 51 et 60 % sur Pythium de Baryanum et Rhizoctonia solani et que le composé 14 donne un pourcentage d'inhibition respectivement de 48, 59 et 78 % sur Botrytis cinerea, Piricularia oryzae et Rhizoctonia solani.

Exemple 2 - Test sur le mildiou de la vigne (Plasmopara viticola)

a) Test in vivo sur organes en survie

Sur des feuilles de vigne fraîchement coupées,

on dépose une goutte d'un mélange d'une suspension aqueuse de spores à raison de 80.000 unités/cm³ environ, et d'une suspension à la dilution désirée d'une poudre mouillable de même composition que celle décrite à l'exemple I, dans le cas d'un produit insoluble, ou d'une solution acétonique.

Dans ces conditions, on observe une protection totale pour les composés 1,2,3,4,5,6,7,8,10,12,13,14,16 et 17 et une bonne protection pour le composé 15 à la dose de 0,5 g/l.

b) Test de systémie par absorption racinaire

10 On arrose plusieurs pieds de vigne (cépage Gamay), chacun étant dans un godet contenant de la vermiculite et une solution nutritive, avec 40 cm³ d'une solution à 0,1 g/l de la matière à tester. Au bout de deux jours, on contamine la vigne avec une suspension aqueuse contenant 100.000 spores/cm³ de *Plasmopara viticola*.
15 *mopara viticola*. On laisse incuber pendant 48 heures, dans une chambre à 20°C et à 100 % d'humidité relative. L'observation du degré d'infestation a lieu au bout de 7 jours environ par rapport à un témoin infesté qui a été arrosé avec 40 cm³ d'eau distillée.

Dans ces conditions, on observe que les composés 1,2,3,4,6,7,8,12 et 17 absorbés par les racines exercent une protection totale et les composés 10 et 13 une bonne protection des feuilles de la vigne contre le mildiou, ce qui montre bien le caractère systémique de ces composés.

c) essai de plein air

25 Des groupes de ceps de vigne (cépage Gamay) sont traités les 27 juin, 4, 11 et 18 juillet, 1er et 7 août, à l'aide d'une bouillie de poudre mouillable contenant 50 % d'une matière active, respectivement le composé 13 et l'éthylène 1,2 bis-dithiocarbamate de manganèse ou manèbe.

30 Le tableau suivant donne les résultats des observations faites environ 1 mois, 2 mois, et 2 mois 1/2 après le dernier traitement. Il convient de noter qu'au mois d'août et au mois de septembre, le mildiou *Plasmopara viticola* a été très virulent en raison d'une grande pluviosité. Les résultats sont
35 exprimés, pour une dose uniforme de 2 g/l, en pourcentage de protection par rapport à un témoin contaminé, mais non traité.

.../...

BEST AVAILABLE COPY

Composé	Date de notation		
	3/9	2/10	20/10
No 13	94	66	50
Manèbe	96	62	15
Témoin	15	0	0

5 Ce tableau montre clairement la remarquable durée d'action du composé selon l'invention. A noter qu'aucune phytotoxicité n'a été constatée sur les plantes traitées. Des résultats intéressants ont également été obtenus pour la lutte
10 contre le mildiou du tabac et du houblon.

Ces exemples montrent les remarquables propriétés fongicides des produits selon l'invention. Pris isolément, ils se caractérisent par leur action immédiate, persistante ou systémique, notamment sur le mildiou de la vigne.

15 Certains de ces composés, en particulier les sels hydrosolubles, présentent de meilleures propriétés systémiques que les sels peu solubles, ces derniers possédant par contre une persistance d'action supérieure. C'est pourquoi, on peut
20 avantageusement mélanger ces produits entre eux, notamment avec un composé soluble et un composé moins soluble afin d'allier la protection des repousses à une bonne rémanence.

De plus, ces composés peuvent être avantageusement utilisés en mélange avec d'autres fongicides connus comme les dithiocarbamates métalliques (manèbe, zinèbe, mancozèbe),
25 les sels basiques ou hydroxydes de cuivre (oxychlorure, oxysulfate...), les (tétrahydro) phtalimides (captane, captafol, folpel), le N(1-butylcarbamoyl) 2-benzimidazole carbamate de méthyle (bénomyl), le 2-benzimidazole carbamate de méthyle, etc..., soit
30 pour compléter le spectre d'activité des composés selon l'invention, soit pour augmenter leur rémanence.

Du fait de ces propriétés, les composés selon l'invention peuvent être utilisés, à titre préventif ou curatif, pour la protection des plantes contre les maladies fongiques, notamment en agriculture, arboriculture, horticulture, cultures
35 maraîchère ou florale et plus particulièrement en viticulture.

Les doses d'emploi peuvent varier dans de larges limites selon la virulence du champignon et les conditions climatiques. D'une manière générale, des compositions entre 0,01

BEST AVAILABLE COPY

et 5 g/l de matière active conviennent bien.

Pour leur emploi dans la pratique, les composés selon l'invention sont rarement utilisés seuls. Le plus souvent, ils font partie de formulations qui comprennent, en général, en plus de la matière active selon l'invention, un support et/ou un agent tensio-actif.

Le terme "support" au sens de la présente description désigne une matière, organique ou minérale, naturelle ou synthétique, avec laquelle la matière active est associée pour faciliter son application sur la plante, sur des graines ou sur le sol, ou son transport, ou sa manipulation. Le support peut être solide (argiles, silicates naturels ou synthétiques, résines, cires, engrais solides...) ou fluide (eau, alcools, cétones, fraction de pétrole, hydrocarbures chlorés, gaz liquéfiés).

L'agent tensio-actif peut être un agent émulsionnant, dispersant ou mouillant, pouvant être ionique ou non ionique. On peut citer, par exemple, des sels d'acides polyacryliques, d'acides lignine sulfoniques, condensats d'oxyde d'éthylène sur des alcools gras, acides gras, ou amines grasses.

Les compositions selon l'invention peuvent être préparées sous la forme de poudres mouillables, de poudres pour poudrages, granulés, de solutions, de concentrés émulsionnables, d'émulsions, de concentrés en suspension et d'aérosols.

Les poudres mouillables sont habituellement préparées de manière qu'elles contiennent de 20 à 95 % en poids de matière et elles contiennent habituellement, en plus d'un support solide, de 0 à 5 % en poids d'agent mouillant, de 3 à 10 % en poids d'un agent dispersant, et, quand c'est nécessaire, de 0 à 10 % en poids d'un ou de stabilisants et/ou d'autres adjuvants, comme des agents de pénétration, des adhésifs ou des agents antimottants, colorants, etc... A titre d'exemple, voici la composition d'une poudre mouillable :

- matière active.....	50 %
- lignosulfate de calcium (défloculant).....	5 %
- agent mouillant anionique.....	1 %
- silice antimottante.....	5 %
- kaolin (charge).....	39 %

Des dispersions et émulsions aqueuses, par exemple des compositions obtenues en diluant à l'aide d'eau une poudre mouillable ou un concentré émulsionnable selon l'invention

BEST AVAILABLE COPY

sont comprises dans le cadre général de la présente invention. Ces émulsions peuvent être du type eau-dans-l'huile ou du type huile-dans-l'eau et elles peuvent avoir une consistance épaisse comme celle d'une "mayonnaise".

- 5 Les compositions selon l'invention peuvent contenir d'autres ingrédients, par exemple des colloïdes protecteurs, des adhésifs ou épaississants, des agents thixotropes, des stabilisants ou sequestrants ainsi que d'autres matières actives connues à propriétés pesticides, en particulier acaricides ou
- 10 insecticides.

BEST AVAILABLE COPY

RE V E N D I C A T I O N S

- 1) Compositions fongicides pour la lutte contre les maladies fongiques des plantes, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active au moins un composé choisi dans le groupe
5 comprenant l'acide phosphoreux, ses sels minéraux et ses sels organiques.
- 2) Compositions selon 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un phosphite acide.
- 3) Compositions selon 1, caractérisées en ce qu'elles contiennent
10 comme matière active, un phosphite neutre.
- 4) Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent, comme matière active, un phosphite de cation azoté.
- 5) Compositions selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active, un phosphite métallique.
15
- 6) Compositions selon 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent le sodium comme métal.
- 7) Compositions selon l'une des revendications 1, 2 et 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active le
20 phosphite acide de sodium.
- 8) Compositions selon 5), caractérisées en ce que le métal est le cuivre.
- 9) Compositions selon l'une des revendications 1, 3 et 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active le
25 phosphite neutre de cuivre.
- 10) Compositions selon l'une des revendications 1, 2, 4, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active le phosphite acide d'ammonium.
- 30 11) Compositions selon l'une des revendications 1 à 5, caractérisées en ce qu'elles contiennent comme matière active un mélange d'un phosphite hydrosoluble et d'un phosphite métallique peu soluble dans l'eau.
- 12) Procédé de lutte contre les maladies fongiques des plantes
35 qui consiste à appliquer un traitement préventif ou curatif une composition selon l'une des revendications 1 à 9.
- 13) Procédé selon la revendication 12, caractérisé en ce que la maladie fongique est un mildiou.
- 14) Procédé selon 13, caractérisé en ce que le mildiou est le
40 mildiou de la vigne.

BEST AVAILABLE COPY